

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-195028

(43)Date of publication of application : 28.07.1998

(51)Int.Cl. C07C 69/96

B01J 23/80

C07C 68/00

// C07B 61/00

(21)Application number : 09-003118

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 10.01.1997

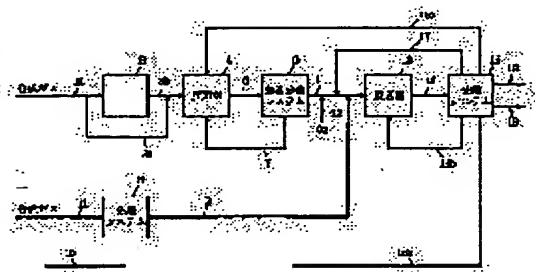
(72)Inventor : MORI MISAO  
EGAWA AKIO

## (54) PRODUCTION OF DIMETHYL CARBONATE AND DEVICE THEREFOR

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce dimethyl carbonate in a good efficiency by suing a synthetic gas without using a high purity methanol and carbon monoxide.

SOLUTION: This method for producing dimethyl carbonate is to pass through processes consisting of (1) a first reaction process 4 for generating methanol from a synthetic gas, (2) a gas liquid separating process 6 for separating the reaction product from the first reaction process to methanol and an non-reacted synthetic gas by the gas liquid separation, (3) a circulating process 7 for recycling the non-reacted synthetic gas from the liquid separating process to the first reaction process, (4) a first separating process 8 for separating carbon monoxide from the synthetic gas, (5) a second reaction process for generating dimethyl carbonate by reacting methanol from the gas liquid separating process with carbon monoxide from the first separating process and oxygen. It is preferable (6) to separate the reaction mixture from the second reaction process 13 to dimethyl carbonate and un-reacted methanol, and (7) recycle the non- reacted methanol to the second reaction process.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

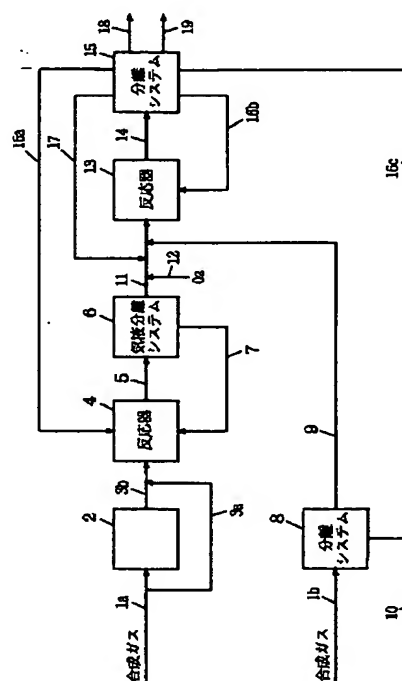
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成10年(1998)7月28日

|         |       |       |
|---------|-------|-------|
| F I     |       |       |
| C 0 7 C | 69/96 |       |
| B 0 1 J | 23/80 |       |
| C 0 7 C | 68/00 |       |
| C 0 7 B | 61/00 | 3 0 0 |



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成ガスからメタノールを生成させるための第1の反応工程、合成ガスから一酸化炭素を分離するための分離工程、この分離工程からの一酸化炭素と第1の反応工程からのメタノールと酸素との反応により炭酸ジメチルを生成させるための第2の反応工程とで構成されている炭酸ジメチルの製造方法。

【請求項2】 第1の反応工程からの反応生成物を気液分離する請求項1記載の炭酸ジメチルの製造方法。

【請求項3】 第1の反応工程からの反応生成物を気液分離に供し、メタノールと未反応合成ガスとに分離し、メタノールを第2の反応工程に供給し、未反応合成ガスを第1の反応工程にリサイクルする請求項1記載の炭酸ジメチルの製造方法。

【請求項4】 第2の反応工程で生成した反応生成物を第2の分離工程に供し、炭酸ジメチルと未反応メタノールと未反応合成ガスとに分離し、分離した未反応メタノールを第2の反応工程にリサイクルする請求項1記載の炭酸ジメチルの製造方法。

【請求項5】 第2の反応工程で生成した反応生成物を第2の分離工程に供し、炭酸ジメチルと未反応メタノールと未反応合成ガスとに分離し、未反応合成ガスを第1の反応工程および第2の反応工程のうち少なくともいずれかの工程にリサイクルする請求項1記載の炭酸ジメチルの製造方法。

【請求項6】 下記の工程で構成されている請求項1記載の炭酸ジメチルの製造方法。

(1) メタノール合成触媒の存在下、合成ガスからメタノールを生成させるための第1の反応工程、

(2) この第1の反応工程からの反応生成物を気液分離によりメタノールと未反応合成ガスとに分離するための気液分離工程、

(3) この気液分離工程で分離された未反応合成ガスを前記第1の反応工程にリサイクルする循環工程、

(4) 合成ガスから一酸化炭素を分離するための第1の分離工程、

(5) 触媒の存在下、前記気液分離工程からのメタノールと第1の分離工程からの一酸化炭素と酸素との反応により炭酸ジメチルを生成させるための第2の反応工程、

(6) 第2の反応工程で生成した反応生成物から炭酸ジメチルと未反応メタノールとを分離するための第2の分離工程、および

(7) この第2の分離工程で分離された未反応メタノールを第2の反応工程にリサイクルするための循環工程

【請求項7】 合成ガスからメタノールを生成させるための第1の反応系、合成ガスから一酸化炭素を分離するための分離系、この分離系からの一酸化炭素と第1の反応系からのメタノールと酸素とを反応させて炭酸ジメチルを生成させるための第2の反応系とで構成されている炭酸ジメチルの製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭酸ジメチルの製造方法および製造装置に関する。さらに詳しくは、合成ガスから一貫して炭酸ジメチルを製造できる炭酸ジメチルの製造方法および製造装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】炭酸ジメチルは、ガソリンの増量剤、オクタン価向上剤、有機溶剤として広く用いられているだけでなく、近年、イソシアネート類、ポリカーボネート類および種々の医薬品、農薬などの製造プロセスにおいてホスゲンの代替原料として用いられており、その用途がますます拡大している。

【0003】この炭酸ジメチルの製造方法としては、従来、ハロゲン化銅系触媒の存在下、メタノール、一酸化炭素および酸素を液相で反応させる液相法のほか、ハロゲン化銅を活性炭などの多孔質担体に担持した触媒の存在下、メタノール、一酸化炭素および酸素を気相で反応させる気相法が知られている（特開平6-239795号公報、特開平6-218284号公報、特開平6-192183号公報など）。

【0004】これらのプロセスでは、いずれも、炭酸ジメチル製造プロセスとは独立したプロセスで、一酸化炭素およびメタノールをそれぞれ製造および分離精製して高純度の一酸化炭素およびメタノールを製造した後、これらの成分を原料として使用している。一方、一酸化炭素、メタノールは合成ガスから製造されているものの、それらの成分の分離精製には、多大な設備コストが必要となる。また、炭酸ジメチルを製品として許容できる純度とする必要性から、炭酸ジメチル合成に対する合成ガスの使用率が低下し、合成ガスの有効な利用が損なわれる。そのため、合成ガスを原料とする一貫システムにより炭酸ジメチルを経済的に効率よく製造することが困難である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、合成ガスから一貫して炭酸ジメチルを効率よく製造できる方法および製造システムを提供することにある。本発明の他の目的は、設備コストを低減できるとともに、合成ガスの利用効率を大きく改善できる炭酸ジメチルの製造方法および製造システムを提供することにある。本発明のさらに他の目的は、高純度のメタノールおよび一酸化炭素を用いることなく、炭酸ジメチルを工業的に有利に製造できる方法および製造システムを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は前記目的を達成するため鋭意研究の結果、合成ガスからの一酸化炭素分離プロセス、合成ガスによるメタノール製造プロセスと、一酸化炭素とメタノールとを用いた炭酸ジメチル製

造プロセスとを複合化して炭酸ジメチル製造プロセスを構築すると、従来のプロセスに比べて、設備コストを低減できるとともに、合成ガスの使用効率を改善でき、合成ガスから炭酸ジメチルを一貫生産できることを見だし、本発明を完成した。すなわち、本発明の方法では、合成ガスからメタノールを生成させるための第1の反応工程、合成ガスから一酸化炭素を分離するための分離工程、この分離工程からの一酸化炭素と第1の反応工程からのメタノールと酸素との反応により炭酸ジメチルを生成させるための第2の反応工程とで構成された方法により、炭酸ジメチルを製造する。この方法において、第1の反応工程からの反応生成物を気液分離に供し、気液分離により分離したメタノール（液体成分）を第2の反応工程に供給し、分離された未反応合成ガス（気体成分）を第1の反応工程にリサイクルしてもよい。また、第2の反応工程で生成した反応生成物を第2の分離工程に供し、炭酸ジメチルと未反応メタノールと未反応合成ガス（気体成分）とに分離し、分離した未反応メタノール（気体成分）を第2の反応工程にリサイクルしてもよく、未反応合成ガスを第1の反応工程および第2の反応工程のうち少なくともいずれかの工程にリサイクルしてもよい。分離された炭酸ジメチルは製品化される。さらには、これらの工程は適当に組み合わせてもよい。本発明の製造装置は、合成ガスからメタノールを生成させるための第1の反応系、合成ガスから一酸化炭素を分離するための分離系、この分離系からの一酸化炭素と第1の反応系からのメタノールと酸素とを反応させて炭酸ジメチルを生成させるための第2の反応系とで構成されている。

【0007】このような炭酸ジメチルの製造プロセスおよびシステムでは、原料として高純度のメタノール及び一酸化炭素を使用する必要がない。そのため、本発明のプロセスおよびシステムでは、従来、高純度のメタノール及び一酸化炭素を製造するために必要とされてきた高価な分離システムを必要としない。さらに、本発明のプロセスおよびシステムでは、反応管理、未反応成分及び分離精製工程からの成分をリサイクルして反応に有効に利用でき、合成ガスを高い効率で利用可能である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に、必要に応じて添付図面を参照しつつ本発明を詳細に説明する。図1は本発明の製造方法及び製造装置を説明するためのフロー図である。

【0009】〔メタノール合成工程 (1)〕本発明では、一酸化炭素および水を主成分とする合成ガスをメタノール合成および炭酸ジメチル合成に有効に利用する。合成ガスは、供給ライン1aを通じて、メタノールを合成するための反応器（第1の反応系）4に供給されるとともに、供給ライン1bを通じて、一酸化炭素と水素とを分離するための分離システム（分離系）8にも供給される。なお、供給ライン1aからの合成ガスは、洗

浄システム2により洗浄してライン3bを経て反応器4へ供給してもよく、洗浄しない場合には分岐ライン3aを経て反応器4へ供給される。

【0010】前記合成ガスは、慣用の方法、例えば、炭素源（天然ガス、LPGなどの炭化水素）とスチーム及び/又は二酸化炭素との反応（スチームリフォーミング反応）、炭素源（天然ガス、LPG、ナフサ、重質油などの炭化水素、アスファルト、石炭など）の部分酸化反応により得ることができ、一酸化炭素および水素を主成分として含んでいる。スチームリフォーミング反応は、通常、ニッケル触媒の存在下、温度800～1200℃（好ましくは850～1000℃）程度、圧力10～50kg/cm<sup>2</sup>（好ましくは10～30kg/cm<sup>2</sup>）程度の条件で行うことができ、部分酸化反応は、無触媒の存在下で行うことができる。

【0011】合成ガスからメタノールを生成させるための第1の反応工程において、メタノール合成用反応器（第1の反応系）4では、合成ガスの一部は触媒反応によりメタノールに変換される。触媒としては、慣用のメタノール合成用触媒、例えば、酸化亜鉛系触媒（Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu-ZnOなど）、酸化亜鉛-酸化クロム系触媒（ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など）、酸化亜鉛-酸化クロム-銅系触媒（Cu-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）などが使用できる。合成ガスからメタノールの反応条件は、反応温度220～400℃（好ましくは230～350℃）程度、反応圧力10～500kg/cm<sup>2</sup>（好ましくは30～300kg/cm<sup>2</sup>）程度の範囲から選択できる。

【0012】〔気液分離工程 (2) および循環工程

(3)〕メタノール合成用反応器（第1の反応系）4からの反応生成物（メタノール含有成分）は、接続ライン5を経て、コンデンサなどで構成された気液分離システム6に供給される。気液分離システム6において、第1の反応工程からの反応生成物は冷却・凝縮によりメタノール（液体成分）と未反応合成ガス（気体成分）とに分離され、分離したメタノールは、供給ライン11を通じて、炭酸ジメチル合成用反応器（第2の反応系）13へ供給され、一酸化炭素と水素とを含有する未反応合成ガスの一部または全部は、リサイクルライン7を通じて、前記メタノール合成用反応器（第1の反応系）4にリサイクルされる。そのため、合成ガスの一酸化炭素及び水素をメタノール合成に有効に利用できる。なお、炭酸ジメチルを製造するためには、気液分離された成分のうち、少なくともメタノールを第2の反応系に供給すれば足りるが、合成ガスを有効利用するためには、前記のように、未反応合成ガスを第1の反応系にリサイクルするのが工業的に有利である。

【0013】〔第1の分離工程 (4)〕一方、合成ガスは、供給ライン1bを通じて一酸化炭素を分離するための分離工程にも供給される。この分離工程において、分

離システム（一酸化炭素／水素分離システム）8に供給された合成ガスは、一酸化炭素が主成分であるガス成分（COリッチ成分）と、水素が主成分であるガス成分（H<sub>2</sub>リッチ成分）とに分離される。COリッチ成分は、ライン9を通じて、炭酸ジメチル合成プロセスに供給され、H<sub>2</sub>リッチ成分は、ライン10を通じて、製造プロセスの反応器（例えば、合成ガス製造装置、メタノール合成用反応器、炭酸ジメチルの合成用反応器など）や、ボイラーなどに燃料として供給可能である。

【0014】前記分離システム（一酸化炭素／水素分離システム）8としては、一酸化炭素と水素を分離できる種々のシステム、例えば、Pd（パラジウム）分離膜システム、セラミック分離膜システムなどの無機分離膜システム、架橋ポリジメチルシロキサン膜、多孔性ポリスルホン膜、ポリグルタル酸膜などの有機分離膜システム、深冷分離システム、圧力スイング吸着法（PSA）などの吸脱着分離システムなどが例示できる。なお、分離システム（一酸化炭素／水素分離システム）8では、合成ガスから一酸化炭素を単離してもよいが、膜分離などにより合成ガス中の一酸化炭素濃度を高めて炭酸ジメチル合成に利用するのが経済的および工業的に有利である。

【0015】[第2の反応工程(5)]第2の反応工程では、前記気液分離工程からのメタノールと第1の分離工程からの一酸化炭素と酸素とを反応させる第2の反応系においてジメチルカーボネートを生成させる。すなわち、前記気液分離システム6で分離されたメタノールを炭酸ジメチル合成用反応器（第2の反応系）13に供給するための供給ライン11には、酸素を供給するための供給ライン12と、前記分離システム8からの一酸化炭素が主成分であるガス成分を供給するライン9とが合流している。そのため、メタノール、酸素および一酸化炭素は、合流混合して炭酸ジメチル合成用反応器13に供給される。前記酸素供給ライン12からの酸素は純粋な分子状酸素であってもよく、不活性ガス（窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素など）で希釈してもよく、空気を使用してもよい。

【0016】炭酸ジメチル合成用反応器（第2の反応系）13において、一酸化炭素とメタノールの少なくとも一部は、触媒反応により炭酸ジメチルに変換される。炭酸ジメチル合成用触媒としては、慣用の触媒、例えば、銅系触媒〔水酸化銅、酸化銅（酸化第一銅、酸化第二銅など）、ハロゲン化銅（塩化第一銅、臭化第一銅、塩化第二銅、臭化第二銅など）、オキシハロゲン化銅（オキシ塩化銅など）、無機酸塩（例えば、硫酸銅、硝酸銅などの無機強酸塩、炭酸銅、ホウ酸銅などの無機弱酸塩など）、有機酸塩（例えば、酢酸銅、シュウ酸銅などの有機酸塩など）、銅錯体（例えば、アミン錯体、アミド錯体、含窒素複素環化合物の錯体、ホスフィン錯体、ホスファイト錯体、ニトリル錯体、イソニトリル錯

体、ホスホラスアミド錯体など）など〕、パラジウム系触媒〔上記銅系触媒に対応する水酸化物、酸化物、ハロゲン化物（塩化パラジウムなど）、無機酸塩、有機酸塩、錯体など〕などが挙げられる。これらの触媒は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。前記触媒は、共触媒成分と組み合わせて使用してもよい。共触媒成分としては、例えば、遷移金属（鉄、ニッケル、コバルト、白金、ロジウム、イリジウム、ルテニウムなど）又は遷移金属化合物（前記例示の無機酸塩、前記例示の有機酸塩、ハロゲン化物、酸化物、水酸化物、錯体など）、アルカリ金属化合物（ハロゲン化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、シュウ酸塩、酢酸塩など）、アルカリ土類金属化合物（ハロゲン化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、シュウ酸塩、酢酸塩など）、ホウ酸又はホウ酸塩などが例示できる。前記共触媒成分の使用量は、例えば、触媒1モルに対して、2モル以下（0.0001～1.5モル、好ましくは0.001～1.2モル程度）、特に1.2モル以下（0.0001～1.1モル、好ましくは0.0001～0.5モル程度）の範囲から選択できる。

【0017】また、上記触媒成分は、単独又は二種以上組み合わせて、担体に担持した固体触媒として使用してもよい。担体としては、例えば、活性炭、シリカーアルミナ、アルミナ、シリカ、ゼオライト、粘土、マグネシア、チタニア、バナシア、ジルコニア、イオン交換樹脂などが挙げられる。担体としては、通常、活性炭などの多孔体などが用いられる。担体の形状は、特に限定されず、例えば、粉末状、粒状、繊維状、ペレット状、ハニカム状などのいずれであってもよい。前記担体の比表面積は、通常、10m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは100～3000m<sup>2</sup>/g程度であり、活性炭の比表面積は、例えば、500m<sup>2</sup>/g以上（好ましくは700～3000m<sup>2</sup>/g）であり、さらに好ましくは900～3000m<sup>2</sup>/g程度である。触媒の担持量は、適当に選択でき、例えば、担体に対して、0.5～60重量%、好ましくは1～40重量%程度の範囲から選択できる。

【0018】第2の反応工程での反応は、液相反応、気相反応のいずれであってもよい。反応器からの反応熱を効率よく取り除くためには気相反応が有利である。液相反応は、溶媒の非存在下又は反応に不活性な溶媒の存在下で行ってもよい。触媒の使用量は、例えば、反応液中、金属原子換算で、0.001～5グラム原子/L、好ましくは0.01～3グラム原子/L、さらに好ましくは0.1～2.5グラム原子/L程度である。反応温度は、通常、30～200℃（好ましくは50～150℃）程度であり、反応圧力は、通常、常圧～200気圧（好ましくは常圧～60気圧）程度である。

【0019】気相反応は、固定床、流動床又は移動床のいずれの型式でも実施可能である。気相反応において、反応温度は、通常、70～350℃（好ましくは80～

250℃、さらに好ましくは100～200℃)程度、反応圧力は、通常、常圧～35kg/cm<sup>2</sup>G(好ましくは2～30kg/cm<sup>2</sup>G、さらに好ましくは2～20kg/cm<sup>2</sup>G)程度の範囲から選択できる。原料ガスの空間速度は、例えば、10～100000h<sup>-1</sup>、好ましくは50～10000h<sup>-1</sup>、さらに好ましくは100～5000h<sup>-1</sup>程度である。本発明の方法は、連続方式により炭酸ジメチルを工業的および経済的に有利に生成させることができる。

【0020】[第2の分離工程(6)および循環工程(7)]第2の反応工程で生成した反応生成物は、少なくとも炭酸ジメチルと未反応メタノールとを分離するための分離工程に供給される。この分離工程において、反応生成物は、通常、炭酸ジメチルと未反応メタノールと未反応合成ガス(気体成分)とに分離される。すなわち、炭酸ジメチル合成用反応器13の反応生成物は、ライン14を経て分離システム15に供給される。この分離システム15では、蒸留、抽出、膜分離などの分離手段により、未反応合成ガス、未反応メタノール、炭酸ジメチル、副製品に分離される。

【0021】合成ガスを有効に利用するため、分離システム15からの未反応合成ガスは、第1の反応工程および第2の反応工程のうち少なくともいずれかの工程にリサイクルされる。すなわち、未反応合成ガスは、リサイクルライン16aを通じて、メタノール合成用反応器4にリサイクルし、未反応合成ガス中の一酸化炭素および水素を有効に利用してもよく、リサイクルライン16bを通じて、炭酸ジメチル合成用反応器13にリサイクルし、未反応合成ガス中の一酸化炭素を有効に利用してもよい。さらに、未反応合成ガスは、ライン16cを

【0022】また、未反応メタノールは、リサイクルライン17を通じて、炭酸ジメチル合成用反応器13にリサイクルされる。さらに、炭酸ジメチルは取出しライン18を通じて回収され、製品化される。副製品は取出しライン19を通じて反応系外に排出される。

【0023】本発明において、各ラインおよび反応器における反応成分の割合は、炭酸ジメチルの生成を損なわない広い範囲で選択できる。供給ライン1a、供給ライン1bおよび第1の反応工程(第1の反応系)、接続ライン5、ライン9、第2の反応工程(第2の反応系)における成分割合は、例えば、次の通りである。

【0024】供給ライン1a、1b:

H<sub>2</sub>/CO=60/40～85/15(vol%)、好ましくは70/30～80/20(vol%)

接続ライン5:

H<sub>2</sub>/CO=60/40～85/15(vol%)、好ましくは70/30～80/20(vol%)

ライン9:

H<sub>2</sub>/CO=0/100～20/80(vol%)、通

常、2/98～15/85(vol%)

第2の反応工程(第2の反応系):

CO/メタノール(モル比)=0.1～50、好ましくは0.5～20さらに好ましくは1～10程度

O<sub>2</sub>/メタノール(モル比)=0.01～2、好ましくは0.03～1、さらに好ましくは0.05～0.5程度。

【0025】なお、前記のフロー図において、合成ガス供給ライン1a、1bは、それぞれ独立していてもよく、1つの合成ガス供給源から分岐していてもよい。また、炭酸ジメチルを生成させるためには、前記気液分離工程(2)、循環工程(3)、第2の分離工程(6)や循環工程(7)は必ずしも必要ではない。好ましい態様では、反応効率を高めるため気液分離工程(2)が採用され、合成ガスを有効に利用するため循環工程(3)及び循環工程(7)が採用され、分離精製により高純度の炭酸ジメチルを得るため第2の分離工程(6)が採用される。

【0026】気液分離システム6において分離された前記未反応合成ガス(気体成分)は、第2の反応工程(第2の反応系)にリサイクルし、一酸化炭素を炭酸ジメチルの合成に有効に利用してもよい。また、気液分離システム6からの未反応合成ガスは、メタノール合成用反応器4にリサイクルすることなく、燃料源として利用してもよい。さらに、酸素供給ライン12、分離システム8からのCOリッチ成分のライン9は、メタノール供給ライン11と合流することなく、炭酸ジメチル合成用反応器13へ直接接続してもよい。さらには、各リサイクルライン7、16a、16b、17には、反応器4、13における反応成分の量的割合をコントロールするため、電磁弁などの流量調整手段を取り付けてもよい。

【0027】

【発明の効果】本発明の方法および製造装置では、合成ガスからのメタノール合成プロセス、合成ガスからの一酸化炭素分離プロセス、およびメタノールと一酸化炭素と酸素との反応による炭酸ジメチル合成プロセスとを有効かつ有機的に組み合わせているため、合成ガスから一貫して炭酸ジメチルを効率よく製造できる。また、分離精製のための設備コストを低減できるとともに、合成ガスの利用効率を大きく改善でき。さらに、高純度のメタノールおよび一酸化炭素を用いることなく、炭酸ジメチルを工業的に有利に製造できる。

【0028】

【実施例】以下に実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

図1に示す製造システムを用いて炭酸ジメチルを製造した。すなわち、合成ガス供給ライン1aを通じて、合成ガス(水素:74.3vol%、CO:24.8vol%

%,  $\text{CO}_2$  : 0.9 vol%) を  $1809.9 \text{ Nl/h}$  の速度で、 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  触媒を充填したメタノール合成反応器4 (容積  $900 \text{ cm}^3$ , 触媒充填量  $600 \text{ cm}^3$ ) に供給し、反応温度  $260^\circ\text{C}$ 、圧力  $6.3 \text{ kg/cm}^2$  にてメタノールを合成した。接続ライン5を通じて生成したメタノールを供給速度  $2.00 \text{ mol/h}$ 、酸素ガス供給ライン12を通じて酸素を供給速度  $4.98 \text{ Nl/h}$ 、およびライン9を通じてPd分離膜を備えた一酸化炭素/水素分離システム8からのCOリッチガス成分を供給速度  $209.9 \text{ Nl/h}$  で、炭酸ジメチル合成用反応器13 (容積  $200 \text{ cm}^3$ ) に供給し、活性炭に塩化第一銅および水酸化ナトリウムを担持した触媒 (活性炭の比表面積  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、塩化第一銅の担持量6重量%, 水酸化ナトリウム/塩化第一銅 (モル比) = 1, 触媒充填量  $130 \text{ cm}^3$ ) を用い、気相下、反応温度  $150^\circ\text{C}$ 、圧力  $6 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$  にて炭酸ジメチルを合成した。そして、反応器13からの反応生成物を、蒸留塔で構成された分離システム15に供給し、取出しライン18から純度99.5%以上の炭酸ジメチルを  $0.70 \text{ mol/h}$  で得た。

【0029】図1において、主要なラインにおける成分の割合は下記の通りである。

供給ライン1a:

$\text{H}_2$  :  $1344 \text{ Nl/h}$ ,  $\text{CO}$  :  $448 \text{ Nl/h}$ ,  $\text{CO}_2$  :  $12.92 \text{ Nl/h}$

メタノール合成用反応器と気液分離システムとの接続ライン5:

$\text{H}_2$  :  $1249 \text{ Nl/h}$ ,  $\text{CO}$  :  $403.2 \text{ Nl/h}$ ,  $\text{CO}_2$  :  $16.1 \text{ Nl/h}$ , メタノール :  $2.00 \text{ mol/h}$

酸素供給ライン12:

$\text{O}_2$  :  $4.98 \text{ Nl/h}$

分離システム8からのCOリッチガス成分のライン9:

$\text{H}_2$  :  $8.07 \text{ Nl/h}$ ,  $\text{CO}$  :  $193.92 \text{ Nl/h}$ ,  $\text{CO}_2$  :  $7.91 \text{ Nl/h}$

取出しライン18:

炭酸ジメチル :  $0.70 \text{ mol/h}$

実施例2

酸素供給ライン12からの酸素ガス流量を  $9.96 \text{ Nl/h}$  とする以外、実施例1と同様にして反応させたところ、取出しライン18から炭酸ジメチルを  $0.65 \text{ mol/h}$  で得た。なお、合成ガス供給ライン1a, 接続ライン5, 酸素ガス供給ライン12, COリッチガス成分の供給ライン9におけるガス組成は実施例1と同様である。

#### 【0030】実施例3

酸素供給ライン12からの酸素ガス流量を  $19.92 \text{ Nl/h}$  とする以外、実施例1と同様にして反応させたところ、取出しライン18から炭酸ジメチルを  $0.60 \text{ mol/h}$  で得た。なお、合成ガス供給ライン1a, 接続ライン5, 酸素ガス供給ライン12, COリッチガス成分の供給ライン9におけるガス組成は実施例1と同様である。

#### 【0031】実施例4

供給ライン9からのCOリッチガス成分のガス流量を  $314.9 \text{ Nl/h}$  とする以外、実施例1と同様にして反応させたところ、取出しライン18から炭酸ジメチルを  $0.71 \text{ mol/h}$  で得た。なお、合成ガス供給ライン1a, 接続ライン5, 酸素ガス供給ライン12, COリッチガス成分の供給ライン9におけるガス組成は実施例1と同様である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の製造方法及び製造装置を説明するためのフロー図である。

#### 【符号の説明】

1a, 1b...供給ライン

4...反応器

6...気液分離システム

7, 16a, 16b, 17...リサイクルライン

8...分離システム

9...ライン

11, 12...供給ライン

13...反応器

15...分離システム



【図1】

